

LICHTABSORPTIONS- UND ULTRAZENTRIFUGENMESSUNGEN ZUR AUFLÄRUNG VON AGGREGATIONSVORGÄNGEN IN ANTIMONAT(V)-LÖSUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Lothar Klingebiel

aus Stettin

D 188

1971

LICHTABSORPTIONS- UND ULTRAZENTRIFUGENMESSUNGEN ZUR AUFLÄRUNG VON AGGREGATIONSVORGÄNGEN IN ANTIMONAT(V)-LÖSUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Lothar Klingebiel

aus Stettin

D 188



1. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs
2. Gutachter: Prof. Dr. K. F. Jahr

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.71

Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Darstellung der Ausgangsprodukte	7
1. Darstellung von Antimonpentoxidhydrat	7
2. Darstellung von Tetramethylammonium- hydroxid	7
3. Darstellung von Tetramethylammonium- antimonat	8
III. Lichtabsorptionsmessungen	12
1. Gesetzmäßigkeiten	12
2. Durchführung der Messungen	14
3. Ergebnisse der Messungen	16
IV. Messungen mit der Ultrazentrifuge	19
1. Theoretische Grundlagen	19
2. Schlierenmessungen mit der Ultrazentrifuge	22
3. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse	24
V. Zusammenfassung	32
VI. Tabellenanhang	34
VII. Literaturverzeichnis	39



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548807_0079

I. Einleitung und Problemstellung

Als Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems nimmt das Antimon eine Mittelstellung zwischen Arsen und Wismut ein. Während sein Trioxid, Sb_2O_3 , ein ausgesprochen amphoterer Oxid ist, besitzt das Pentoxid, Sb_2O_5 , nur noch saure Eigenschaften. Beim Auflösen des frisch gefällten Antimonpentoxids in Wasser bildet sich die in verdünnten Lösungen beständige Hexahydroxoantimon-(V)-säure, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

Durch Hydrolyse von Antimonpentachlorid oder durch Zugabe einer Base zu einer stark sauren Antimon-(V)-salzlösung erhält man ein weißes, zähflüssiges Fällungsprodukt, die sogenannte gefällte Antimonsäure. Sie stellt ein Antimonpentoxidhydrat dar, das als Gel aufzufassen ist und je nach den bei der Entstehung herrschenden Bedingungen in Modifikationen mit wechselndem Wassergehalt auftritt. Obwohl in der Literatur eine Reihe wohldefinierter Oxidhydrate angeführt werden, läßt sich - nach Simon und Thaler (1) und Simon u. Jander (2) - aus dem Verlauf einer isobaren Entwässerungskurve eines Antimonpentoxidhydrats mit Sicherheit lediglich das einer Triantimon-(V)-säure entsprechende Hydrat, $3 \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, bzw. $\text{H}_5\text{Sb}_3\text{O}_{10}$, nachweisen. Nach den Untersuchungen der Autoren lassen sich von den Antimonpentoxidhydraten 2 Formen gewinnen, die der sogenannten a- und b- Zinnsäure entsprechen. Wie bei der Zinnsäure existieren auch hier beliebige Zwischenformen.

Von den Salzen der Antimon-(V)-säuren ist das bekannteste das in der analytischen Chemie als Nachweisreagens

auf Natrium verwendete Kaliumhexahydroxoantimonat(V), $K[Sb(OH)_6]$. Zur Darstellung des Salzes verschmilzt man zunächst Antimonpentoxid mit überschüssigem KOH, löst die Schmelze in wenig Wasser und läßt auskristallisieren. Das kristallisierte Produkt entspricht dem Base-Säure Verhältnis 1:1. Fremy (3) formuliert das Kaliumhexahydroxoantimonat(V) als kristallwasserhaltiges "saures Kaliumpyroantimonat", $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6 H_2O$. Eine Bestätigung seiner Ansicht fand der Autor in den Entwässerungsversuchen an Alkaliantimonaten(V) von v.Knorre und Olschewsky (4).

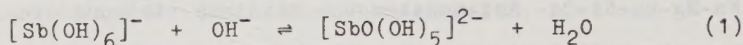
Aus Leitfähigkeitsmessungen von Tomula (5) und den Untersuchungen von Jander und Brüll (6) über die Löslichkeitsbeeinflussung von Natriumantimonat durch Kaliumantimonat und NaCl sowie durch Messungen der Gefrierpunktserniedrigung alkalischer Kaliumantimonatlösungen geht jedoch hervor, daß es sich nicht um das saure Salz einer vierbasigen, sondern um das neutrale Salz einer einbasigen Säure handelt. Hammet (7) hat anscheinend als erster darauf hingewiesen, daß das aus einer wässrigen Lösung ausgefällte Natriumantimonat einen der Formel $Na[Sb(OH)_6]$ entsprechenden Wassergehalt besitzt. Diese von Hammet verwendete Formulierung wird von Pauling (8) theoretisch begründet durch das für die Koordinationszahl des Zentralatoms einer Verbindung maßgebliche Verhältnis von Kationen- zu Anionenradius, das bei Sb^{5+} auf die Koordinationszahl 6 schließen läßt. Zu demselben Schluß führt die Anwendung einer von Chodakov (9) entwickelten elektrostatischen Theorie der Ionengleichgewichte auf Antimonsäure.

Eine weitere Bestätigung der Hypothese von Pauling ergeben die röntgenographischen Untersuchungen an kristallisierten Na-Mg-Ba-Ni-Co- Antimonaten von Beintema (10) und die in neuerer Zeit durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen von Siebert (11). Durch Bestimmung des Dialysekoeffizienten einer alkalischen Kaliumantimonatlösung konnte von Brintzinger und Wallach (12) die Existenz des $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ - Anions experimentell nachgewiesen und durch Untersuchungen von Brintzinger (13) bestätigt werden. In den folgenden Jahren sind eine Reihe weiterer Hexahydroxoantimonate(V) dargestellt und beschrieben worden, so u.a. auch solche mit organischen Basen (Benzidid, Tolidin) als Kationen (14).

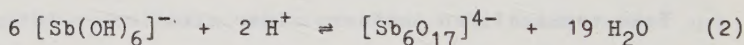
Beim vorsichtigen Ansäuern einer alkalischen Antimonat-(V)-lösung findet mit fortschreitender Hydrolyse und unter Einwirkung der wasserstoffionen eine Aggregation der Hexahydroxoantimonat(V)-ionen zu Polyantimonat(V)-ionen statt. Jander und Ostmann (15) konnten mit Hilfe von Lichtabsorptions- und Diffusionsmessungen nachweisen, daß derartige Aggregationsprozesse schrittweise verlaufen und eine starke p_H -Abhängigkeit und Konzentrationsabhängigkeit zeigen. Ein vergleichender Überblick über die Ergebnisse ihrer Untersuchungen führt zu folgenden zusammenfassenden Feststellungen :

1. In stark alkalischen Antimonat(V)-lösungen (oberhalb $\text{p}_\text{H}=12$) liegt ein reversibles Gleichgewicht zwischen zwei sich konstitutionell voneinander unterscheidbaren, monomolekularen Formen der Antimonat(V)-ionen vor.

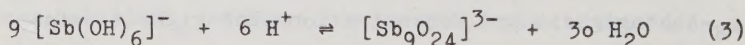
Offenbar handelt es sich hier um ein Gleichgewicht der Form



2. In 10^{-3} molaren Antimonat(V)-lösungen findet keine Aggregation statt. Eine Antimonat(V)-lösung dieser Konzentration enthält auch in saurer Lösung quantitativ monomolekulare Hexahydroxoantimonsäure.
3. In 10^{-2} molaren Antimonat(V)-lösungen erfolgt beim Ansäuern auf p_{H} 3,6 - 4 eine Aggregation des Hexahydroxoantimonat(V)-anions zum Hexaantimonat(V)-anion. Dieses Gleichgewicht läßt sich folgendermaßen formulieren:



In $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ haltigen Antimonat(V)-lösungen wurde bei p_{H} 3 - 4 ein reversibles Gleichgewicht mit einem weiteren Isopolyantimonat(V)-ion nachgewiesen. Dieses Teilchen besitzt einen wahrscheinlichen Aggregationsgrad von 9.



Für das Auftreten von Polyantimonationen in wässriger Lösung spricht auch die Existenz eines bereits von Berzelius (16) dargestellten und nach Jander und Brüll (17) als Kaliumtri-antimonat bezeichneten Salzes mit der Zusammensetzung $2 \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und dem Base-Säure-Verhältnis von 2:3.

In neuerer Zeit (18) wurden Versuche unternommen, polyantimonsaure Salze aus organischen Lösungsmitteln durch Hy-

drolyse von Antimonsäureestern in Gegenwart organischer Basen herzustellen. Als Ausgangsprodukte für diese Untersuchungen kamen die alkohollöslichen Hexaalkoxoantimon(V)-säuren, $\text{H}[\text{Sb}(\text{OR})_6]$, sowie die Antimon(V)-säureester, $\text{Sb}(\text{OR})_5$, in Frage. Die Hydrolyse der Hexaalkoxosäure führte zu keiner Salzbildung. Bei der Hydrolyse des Antimonsäureesters in Gegenwart von Piperidin gelang es, ein Piperidiniumantimonat mit dem Base-Säure-Verhältnis 2:3 darzustellen. Die Esterhydrolyse in Gegenwart von Tri-n-butylamin verlief unter Bildung eines Tri-n-butylammoniumantimonats. Die Analyse dieses Salzes ergab ein Base-Säure-Verhältnis von 1:4, womit die Existenz der bereits von Delacroix (19) beschriebenen 1:4-Polyantimonate bestätigt werden konnten. Bei allen Hydrolyseversuchen ergaben sich keine Rückschlüsse auf den Aggregationsgrad der Polyanionen. Die dargestellten Polyantimonate reagieren als Salze schwacher Basen in wässriger Lösung infolge der Hydrolyse sauer, sodaß die Polyanionen in saurer Lösung zu Teilchen kolloider Größe aggregieren. Für die Ermittlung des Aggregationsgrads von Polyantimonat(V)-ionen können demzufolge nur Antimonsalze starker Basen in Betracht kommen.

In der vorliegenden Arbeit sollen Antimonat(V)-lösungen verschiedener $[\text{H}^+]$ auf ihre Aggregationsfähigkeit untersucht werden. Bei den in saurer Lösung stattfindenden Aggregationsprozessen werden charakteristische Änderungen im Absorptionsvermögen der Lösungen zu erwarten sein. Mit Hilfe von Lichtabsorptionsmessungen bietet sich hier eine Möglich-

keit, Veränderungen im Aggregationszustand von Polysäure-systemen festzustellen. Für den Ablauf der Aggregation ist eine zeitliche Abhängigkeit zu berücksichtigen, die in dem Verlauf der Absorptionskurve erkennbar sein müßte.

Die Untersuchungsergebnisse von Jander und Ostmann geben Anlaß zu der Vermutung, daß neben hexameren und den mit ihnen wahrscheinlich im Gleichgewicht stehenden enneameren Antimonationen noch andere Polyanionen nachweisbar sind. Hierzu sollen, in Ergänzung zu den bisher angewendeten physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden, nach dem Sedimentations-Gleichgewichts-Verfahren Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe der Ultrazentrifuge durchgeführt werden.

Für die Untersuchung der in saurer Lösung zur Aggregation befähigten Antimonat(V)-ionen kommt nur ein leicht lösliches Salz einer organischen Base, wie z.B. das Tetramethylammoniumantimonat, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4] \text{Sb}(\text{OH})_6$, in Betracht.

II. Darstellung der Ausgangsprodukte

Als Ausgangsprodukte für die Darstellung von Tetramethylammoniumantimonat, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4] \text{Sb}(\text{OH})_6$, wurden Antimonpentoxidhydrat und Tetramethylammoniumhydroxid verwendet.

1.) Darstellung von Antimonpentoxidhydrat

Das Antimonpentoxidhydrat wurde nach einer von Lottermoser beschriebenen Methode (20) durch Hydrolyse von Antimonpentachlorid in Chlorwasser dargestellt. Hierzu wurden 50 ml reines SbCl_5 tropfenweise unter ständigem Rühren in einen mit Eis gekühlten, 1,5 l Chlorwasser enthaltenden 2 l - Kolben gegeben. Der sich allmählich abscheidende Niederschlag wurde mehrmals mit frischem dest. Wasser aufgeschlämmt und dekantiert. Infolge der großen Wasserlöslichkeit des Antimonpentoxidhydrats gingen dabei etwa 50 % der Substanz verloren. Anschließend wurde der Niederschlag auf einer Nutsche so lange mit dest. Wasser gewaschen, bis in der Waschflüssigkeit keine Chloridionen mehr nachweisbar waren. Das chloridfrei gewaschene Antimonpentoxidhydrat wurde bis zu seiner weiteren Verwendung als konzentrierte Suspension aufbewahrt.

2.) Darstellung von Tetramethylammoniumhydroxid

Zur Darstellung von Tetramethylammoniumhydroxid, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$, wurde das Ionenaustauschverfahren angewendet. Es beruht darauf, daß die Cl^- - Ionen einer Tetramethylammoniumchlorid-

ridtlösung mit Hilfe eines stark basischen Ionenaustauschers durch OH^- - Ionen ersetzt werden. Zunächst wurde der in Form eines chloridhaltigen Salzes gelieferte Anionenaustauscher ("Dowex") mit OH^- - Ionen beladen, indem eine 5 %-ige NaOH-Lösung im Gegenstrom durch eine mit einem Rührer versehene Austauschsäule (Schüttvolumen 1 L) geschickt wurde. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis keine merklichen Mengen Cl^- - Ionen mehr nachweisbar waren. Danach wurde der Ionenaustauscher bis zur Na^+ - Freiheit mit dest. Wasser gewaschen. Für den Ionenaustausch wurde eine etwa 0,8 m $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ -Lösung hergestellt. Dazu wurden 16,44 g des von der Fa. Schuchardt (München) gelieferten Salzes in 200 ml dest. Wasser gelöst. Die frisch zubereitete $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ -Lösung wurde dann in die Austauschsäule eingefüllt. Die Gehaltsbestimmung der aus der Austauschsäule in eine PVC-Flasche ablaufenden chloridfreien Base erfolgte durch Titration mit 0,1 n H_2SO_4 und Methylrot als Indikator.

3.) Darstellung von Tetramethylammoniumantimonat

Nach einer von Ostmann beschriebenen Methode (21) wurde das in wässriger Suspension aufbewahrte Sb_2O_5 - Hydrat im Überschuß von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4] \text{OH}$ gelöst. Zur Vermeidung von Trübungseffekten wurde die Lösung durch Druckfiltration über ein Ultrafeinfilter der Durchlässigkeitsstufe "mittel" filtriert. Die abfiltrierte Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösung wurde anschließend zur Entfernung des Wassers und der überschüssigen Base im Rotationsvakuumverdampfer destilliert.

Im Kolben blieb ein hoch viskoses, gelbes Öl zurück. Während bei Ostmann sämtliche Versuche zur Darstellung eines kristallinen Produktes fehlschlagen, gelang es, das Öl in abs. Äthanol zu lösen und mit abs. Äther als kristallines Salz auszufällen. Nach dem Abfiltrieren über eine Glasfritte und Auswaschen mit abs. Äther wurde das Salz in einer Glove-Box über Siccapent getrocknet. Sämtliche Operationen wurden in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Die Analyse ergab ein Base - Säure - Verhältnis von 1 : 1,10. Das Analysenergebnis ist dem Tabellenanhang zu entnehmen.

Eine vergleichende Betrachtung der IR-Spektren von $[N(CH_3)_4] Cl$, $K[Sb(OH)_6]$ und dem dargestellten Salz (siehe Abb. 1-3) zeigt, daß im wesentlichen ein Tetramethylammoniumantimonat(V) der Zusammensetzung $[N(CH_3)_4] Sb(OH)_6$ vorliegt. Der analytisch nachgewiesene geringe Überschuß an Sb_2O_5 erklärt sich dadurch, daß bereits ein geringfügiger Anteil an Polyantimonat oder an kolloidem Sb_2O_5 - Hydrat vorhanden ist.

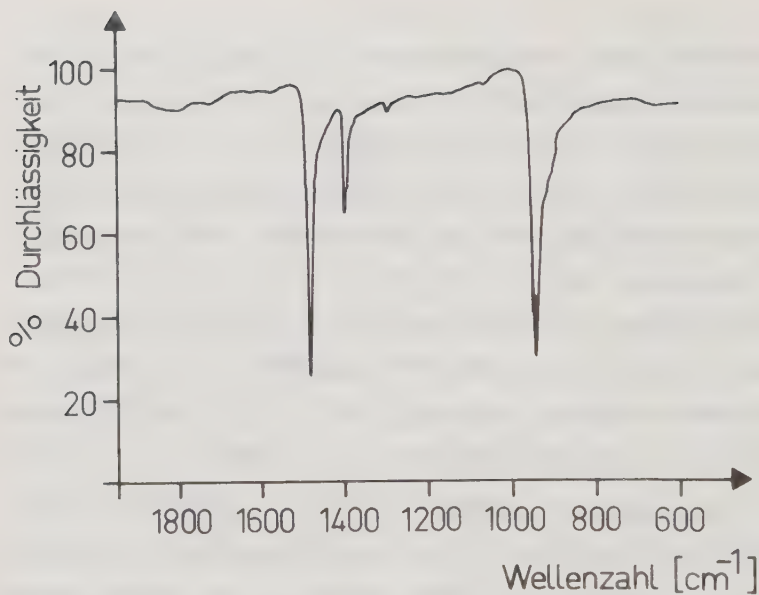


Abb.1 IR-Spektrum von $[N(CH_3)_4] Cl$

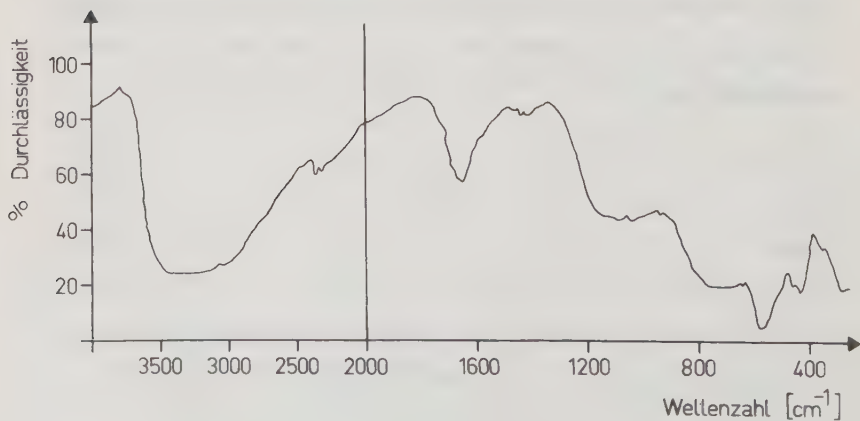


Abb.2 IR-Spektrum von $K[Sb(OH)_6]$

Im Kolben blieb ein hoch viskoses, gelbes Öl zurück. Während bei Ostmann sämtliche Versuche zur Darstellung eines kristallinen Produktes fehlschlagen, gelang es, das Öl in abs. Äthanol zu lösen und mit abs. Äther als kristallines Salz auszufällen. Nach dem Abfiltrieren über eine Glasfritte und Auswaschen mit abs. Äther wurde das Salz in einer Glove-Box über Siccapent getrocknet. Sämtliche Operationen wurden in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Die Analyse ergab ein Base - Säure - Verhältnis von 1 : 1,10. Das Analysenergebnis ist dem Tabellenanhang zu entnehmen.

Eine vergleichende Betrachtung der IR-Spektren von $[N(CH_3)_4] Cl$, $K[Sb(OH)_6]$ und dem dargestellten Salz (siehe Abb. 1-3) zeigt, daß im wesentlichen ein Tetramethylammoniumantimonat(V) der Zusammensetzung $[N(CH_3)_4] Sb(OH)_6$ vorliegt. Der analytisch nachgewiesene geringe Überschuß an Sb_2O_5 erklärt sich dadurch, daß bereits ein geringfügiger Anteil an Polyantimonat oder an kolloidem Sb_2O_5 - Hydrat vorhanden ist.

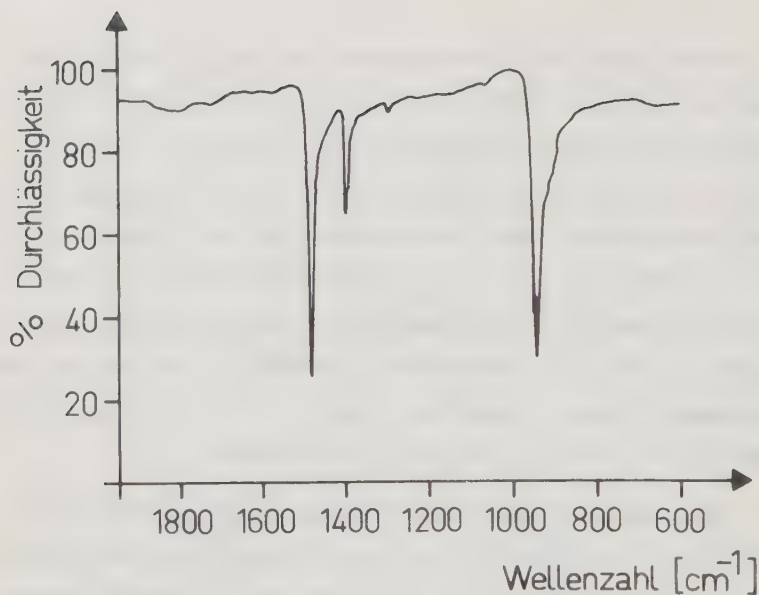


Abb.1 IR-Spektrum von $[N(CH_3)_4] Cl$

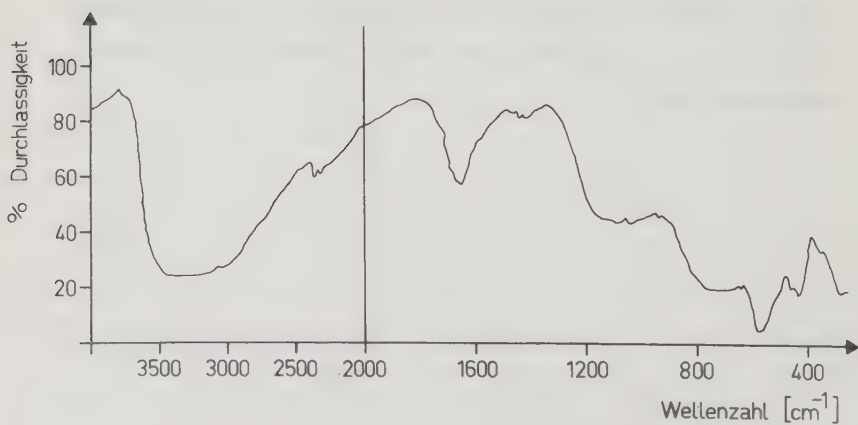


Abb.2 IR-Spektrum von $K[Sb(OH)_6]$

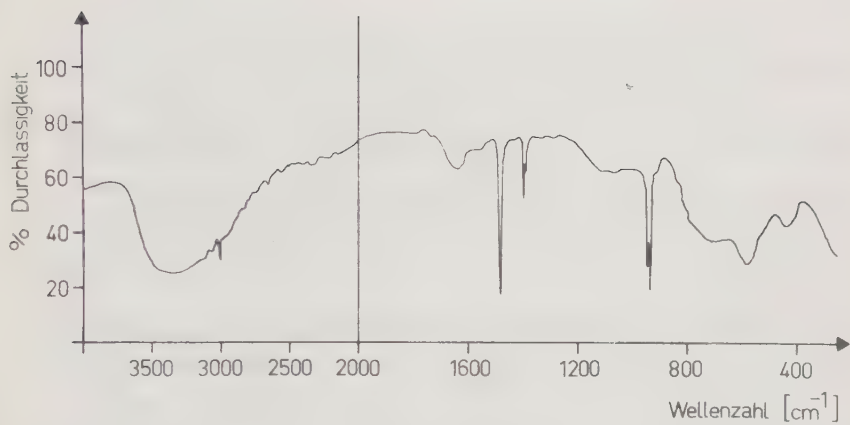


Abb.3 IR-Spektrum von $[N(CH_3)_4]Sb(OH)_6$

III. Lichtabsorptionsmessungen

Die Salze der Isopolysäuren zeichnen sich durch ein starkes Lichtabsorptionsvermögen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich aus. Dieser bereits von Copaux erwähnte Befund (22) findet eine Bestätigung in den von Jander und Mitarbeitern (23) durchgeführten Lichtabsorptionsmessungen. Die Autoren stellten darüberhinaus fest, daß bei fortschreitender Aggregation gewisser anorganischer Säuren mit steigender Wasserstoffionenkonzentration zu höhermolekularen Polyanionen eine Verschiebung der Absorptionsgrenze für Licht nach längeren Wellen hin eintritt. Die Messung der optischen Absorption hat sich damit als ein gut brauchbares Hilfsmittel zur Erkennung von Aggregationsvorgängen erwiesen und soll daher in den folgenden Untersuchungen für die Existenz höheraggregierter Antimonationen herangezogen werden.

1.) Die Gesetzmäßigkeiten

Die quantitativen Beziehungen zwischen Lichtabsorption, Schichtdicke des durchstrahlten Mediums und der Konzentration der absorbierenden Substanz werden durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben :

$$E = \log \frac{I_0}{I} = - \log T = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (4)$$

Darin bezeichnen

- E die Extinktion
 I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes
I die Intensität des austretenden Lichtes
 ϵ den molaren Extinktionskoeffizienten
T die Durchlässigkeit ("Transmission")
c die Konzentration der absorbierenden Substanz in Mol/l
d die Schichtdicke in cm

Die Durchlässigkeit T wird durch das Verhältnis $\frac{I}{I_0}$ wiedergegeben.

Das Lambert Beer'sche Gesetz enthält zwei voneinander unabhängige Behauptungen, nämlich

- a) daß die durch den Logarithmus des Intensitätsverhältnisses von ein- und austretendem Licht definierte Extinktion E der durchstrahlten Schichtdicke einerseits und
- b) der molaren Konzentration c des absorbierenden Stoffes andererseits proportional ist.

Der Gültigkeitsbereich des Gesetzes ist durch die Einschränkung begrenzt, denen die Teilgesetze a) und b) unterliegen. Diese fordern - unter Berücksichtigung von streng monochromatischem Licht - einen konstanten Brechungsindex und völlige Ausschaltung von Wechselwirkungen zwischen den absorbierenden Teilchen.

Bei der Untersuchung von Lösungen treten häufig erhebliche Abweichungen vom Lambert-Beer'schen Gesetz auf. So er-

hält man nämlich bei Beteiligung des absorbierenden Stoffes an einem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht zwischen verschiedenen Teilchen anstelle einer einzigen Extinktionskurve eine Kurvenschar, die für die Aufklärung von Gleichgewichten besonders interessant ist, wenn sich alle Kurven in einem Punkt, den sogenannten "isosbestischen Punkt", schneiden. Diese Tatsache soll auch bei den folgenden Lichtabsorptionsmessungen Beachtung finden, denn es könnte sein, daß bei den in sauren Lösungen ablaufenden Aggregationsprozessen ein Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Teilchenarten besteht.

2.) Durchführung der Messungen

In Anlehnung an die bereits in der Einleitung erwähnten Untersuchungsergebnisse von Jander und Ostmann wurden die folgenden Lichtabsorptionsmessungen mit Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösungen durchgeführt, deren Sb-Konzentration $2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l betrug. Auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der in sauren Lösungen ablaufenden Aggregationsvorgänge war dabei zu beachten, daß die Konzentration der untersuchten Antimonatlösungen streng konstant blieb.

In einer einleitenden Versuchsreihe wurden Absorptionsspektren von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SO}_4$ - und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$ -Lösungen aufgenommen. Aus den Spektren konnte eine merkliche Absorption der $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Ionen nachgewiesen werden. Daher ergab sich

die Notwendigkeit, für die Extinktionsmessungen Vergleichslösungen ($[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{SO}_4$ -Lösungen) zu verwenden, deren $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -Konzentration der Konzentration des gleichionigen Kations der Absorptionslösung entsprach.

Die sauren bzw. alkalischen Absorptionslösungen wurden folgendermaßen hergestellt : Jeweils 10 ml einer 0,1 m $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Sb}(\text{OH})_6$ -Lösung wurden mit bidest. Wasser auf fast 50 ml und dann mit 0,1 n H_2SO_4 auf die gewünschten p_H -Werte angesäuert. Nach dem Ansäuern betrug das Gesamtvolumen 50 ml. Die alkalischen Lösungen wurden durch Zugabe von 0,5 m $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$ zu der 0,1 m Antimonatlösung hergestellt.

Die Messung der p_H -Werte erfolgte - unter Verwendung einer Einstabmeßkette (Typ 405) der Firma Ingold (Frankfurt/Main) - mit einem Präzisions- p_H -Meter (Typ 35) der Firma Knick (Berlin). Das Meßergebnis der Absorptionsmessungen wurde als Durchlässigkeit registriert. Aus den gemessenen Durchlässigkeitswerten wurde mit Hilfe einer Umrechnungstabelle für die Werte der Funktion $E = \frac{100}{T}$ die Extinktion E und unter Berücksichtigung des Lambert-Beer'schen Gesetzes der molare Extinktionskoeffizient ϵ berechnet. Die Schichtdicke betrug 1 cm.

Die Meßdaten wurden im Tabellenanhang zusammengefaßt.

3.) Ergebnisse der Messungen

Für die Lichtabsorptionsmessungen wurden Antimonat(V)-lösungen verwendet, deren p_H -Werte in einem Bereich zwischen 8,5 und 3,35 lagen. Lösungen mit $p_H = 3,0$ erwiesen sich als instabil; obwohl sie kurze Zeit nach der Herstellung noch völlig klar waren, schieden sich aus ihnen allmählich grobkolloide Teilchen aus, die sich im Laufe einer Woche zu weißen Niederschlägen von $Sb_2O_5 \cdot aq$ verdichteten.

Die Absorptionsspektren der Tetramethylammoniumantimonat(V)-lösungen sind in den graphischen Darstellungen (siehe Abb. 4), in denen der dekadische Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen ist, wiedergegeben. Von den aufgenommenen Absorptionsspektren wurden in dem Diagramm aus Übersichtlichkeitsgründen nur vier Spektren abgebildet.

Zeitabhängige Veränderungen der Absorptionsspektren konnten nicht festgestellt werden. Nach mehrwöchiger Aufbewahrung der Lösungen wurden immer wieder die gleichen Spektren beobachtet.

Eine vergleichende Betrachtung der steil ansteigenden Absorptionskurven zeigt, daß mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration eine schnelle Verschiebung des Absorptionsspektrums nach höheren Wellenlängen hin erfolgt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Absorptionsspektren anderer isopolysaurer Systeme (z.B. Polyvanadinsäuren, Polywolframsäuren etc.).

Man kann also hieraus die Schlußfolgerung ziehen, daß in dem gemessenen p_H -Bereich ein Aggregationsvorgang abläuft, der auf das Vorhandensein verschiedener Teilchenarten schließen läßt.

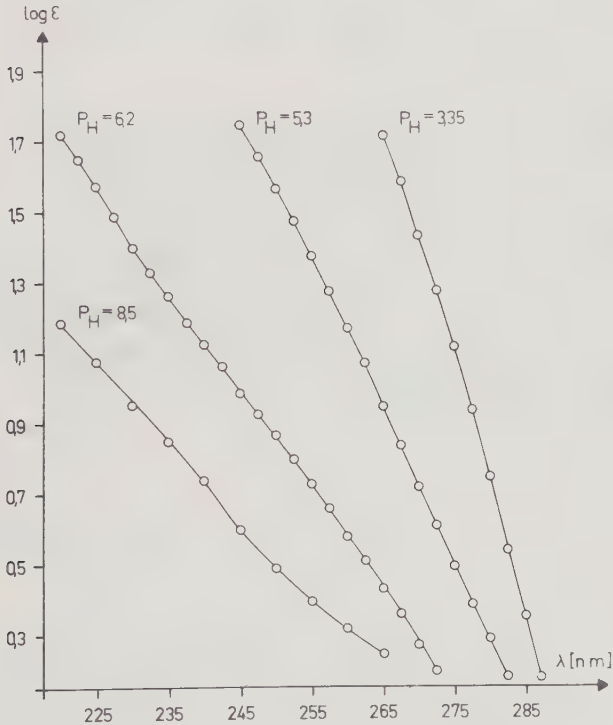


Abb.4 Absorptionsspektren von Tetramethylammoniumantimonat(V)-lösungen im p_H -Bereich von 3,35-8,5 $[Sb] = 2,5 \cdot 10^{-2}$

Das Vorliegen eines von Jander und Ostmann beschriebenen, im p_H -Bereich von 3 - 4 liegenden, reversiblen Gleichgewichts zwischen 2 wahrscheinlich aggregierten Antimonat(V)-Ionen konnte nicht nachgewiesen werden. Die in diesem p_H -Gebiet aufgenommenen Absorptionsspektren weisen keinen für das Vorhandensein eines binären Gleichgewichts charakteristischen isosbestischen Punkt auf.

Die mit Hilfe der Lichtabsorptionsmessungen gewonnenen Ergebnisse geben nur eine qualitative Aussage für den Ablauf der Aggregationsvorgänge von Antimonat(V)-Ionen in saurer Lösung. Sie sollen nunmehr eingehend überprüft und ergänzt werden durch die im folgenden Kapitel beschriebenen Molmassebestimmungen nach dem Sedimentations-Gleichgewichtsverfahren mit der Ultrazentrifuge.

IV. Messungen mit der Ultrazentrifuge

1.) Theoretische Grundlagen

Die Molmasse eines gelösten Polymerelektrolyten läßt sich durch Analyse der Meßdaten des Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichts in einer Ultrazentrifugenzelle ermitteln. In einem binären System Polymerelektrolyt-Lösungsmittel kann die Molmasse der gelösten Substanz auch größenordnungsmäßig nur bei Kenntnis seiner Ladungszahl (24) bestimmt werden. Fügt man jedoch zu dieser Lösung einen Fremdelektrolyten ausreichend kleiner Masse hinzu, so sedimentiert in dem nun vorliegenden ternären System der Polymerelektrolyt nahezu wie ein ungeladenes Teilchen. Dieses Verfahren ist nur in erster Näherung zur Molmassebestimmung geeignet. In jedem Fall ergibt die Auswertung des Sedimentationsdiagramms eine zu kleine, von der Ladungszahl des Polymerions sowie seiner Anfangskonzentration abhängige, Molmasse (25,26).

Bei den hier durchgeführten Schlierenmessungen werden die Konzentrationsverteilungen indirekt durch Messung der Brechungsindexgradienten $\frac{dn}{dr}$ als Funktion des Radius r erhalten. Unter Verwendung einer Doppelsektorzelle liefert die Schlierenoptik ein Diagramm (siehe Abb.5), das den Verlauf der Brechungsindexgradienten von Lösung (Polymerelektrolyt, Fremdelektrolyt und Wasser) und "Lösungsmittel" (Fremdelektrolyt und Wasser) wiedergibt.

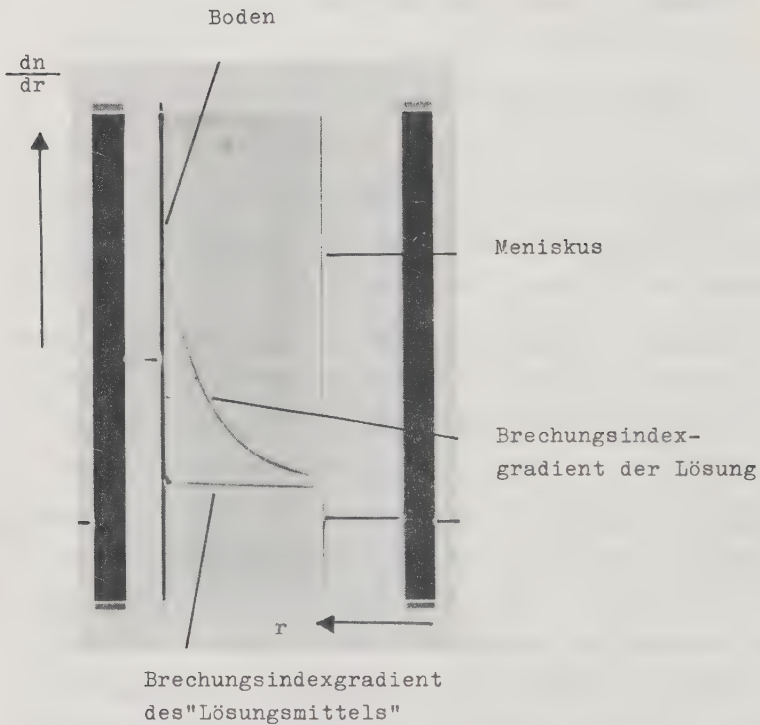


Abb.5 Photogramm der Schlieren-optik bei einem Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtsversuch mit Tetramethylammoniumantimonat(V) in einer Doppelsektorzelle

Die Differenz der Größe $\frac{dn}{dr}$ von Lösung und Lösungsmittel wird in erster Näherung als proportionales Maß für den Konzentrationsgradienten $\frac{dc_p}{dr}$ der Polymerkomponente angenommen :

$$\frac{dn^*}{dr} = \frac{dn}{dr} \text{ ter} - \frac{dn}{dr} \text{ bin} \approx \frac{dn}{dc_P} \frac{dc_P}{dr} \quad (5)$$

Es bedeuten :

- $\frac{dn^*}{dr}$ die Differenz der Differentialquotienten $\frac{dn}{dr}$
 $\frac{dn}{dc_P}$ das Brechungsindexinkrement der Polymerkomponente
 n der Brechungsindex
 r der Abstand vom Rotationsmittelpunkt
 c_P die Konzentration des Polymerelektrolyten
Index ter ternäres System
Index bin binäres System

Nach Johnson, Kraus und Scatchard (27) erhält man für die Sedimentation eines Polymerelektrolyten in einem ternären System :

$$d \ln \frac{1}{r} \frac{dc_P}{dr} = \frac{M_P(1 - \bar{v}_P \cdot \rho) \cdot \omega^2}{2 RT} \cdot d(r^2) \quad (6)$$

und nach M_P aufgelöst :

$$M_P = \frac{2 RT}{(1 - \bar{v}_P \cdot \rho) \cdot \omega^2} \cdot \frac{d \ln \frac{1}{r} \cdot \frac{dc_P}{dr}}{d(r^2)} \quad (7)$$

Dabei bedeuten :

M_P	die Molmasse des Polymerelektrolyten
$\bar{v}_P$	das partielle spez.Volumen des Polymerelektrolyten
ρ	die Dichte der Lösung
ω	die Winkelgeschwindigkeit
R	die allgemeine Gaskonstante
T	die absolute Temperatur

Die Auftragung von $\ln$ oder $\log \frac{1}{r} \cdot \frac{dc_P}{dr}$ gegen r^2 muß bei einer einheitlich sedimentierenden Komponente eine Gerade ergeben, aus deren Anstieg sich nach (7) die Molmasse der Polymerkomponente ermitteln läßt.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß das Brechungsindexinkrement nicht bekannt zu sein braucht.

2.) Schlierenmessungen mit der Ultrazentrifuge

Die Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtsversuche wurden mit einer Ultrazentrifuge Modell E der Firma Beckman Instruments durchgeführt, die mit einer Schlierenoptik ausgerüstet war. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe, deren Licht mit einem Wratten-Filter Nr.77 A monochromatisiert wurde. Die Versuchstemperatur betrug $25 \pm 0,05$ °C. Bei allen Versuchen wurden Doppelsektorzellen, deren Mittelstücke 12 bzw. 30 mm hoch waren, verwendet. Die Füllhöhen betrugen etwa $2/3$ der Sektorenlänge. Als Vergleichslösung ("Lösungsmittel") diente eine 4,88 %-ige Tetramethylammonium-

umsulfatlösung. Die gewählten Umdrehungsgeschwindigkeiten der Ultrazentrifuge lagen zwischen 20410 und 59780 Umdrehungen pro Minute. Die Laufdauer der Ultrazentrifuge betrug für jeden Versuch etwa 48 Stunden.

Die mit Hilfe von Agfa Scienta Platten des Typs 23 D 56 erhaltenen photographischen Aufnahmen wurden in etwa 12-facher Vergrößerung gezeichnet und ausgewertet.

3.) Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Zur Bestimmung der Molmasse nach dem Sedimentations-Diffusions-Gleichgewichtsverfahren mit Hilfe der Ultrazentrifuge wurden zunächst alkalische Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösungen untersucht, deren Konzentrationen (bezogen auf Sb) $3,5-4,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l betrugen. Es sollte zuerst die Frage geklärt werden, ob die in alkalischer Lösung vorliegenden Antimonat(V)-Ionen monomer sind.

Die wichtigsten Daten und Meßergebnisse sind in dem Tabellenanhang aufgeführt.

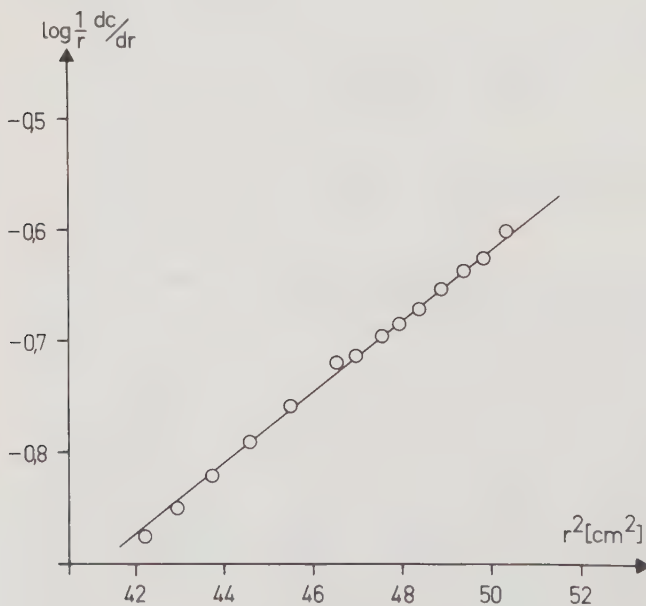


Abb.6 Gleichgewichtskurve einer Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösung mit dem p_H -Wert 12,3

Abb. 6 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtskurve einer alkalischen Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösung mit dem p_H -Wert 12,3. Aus der Steigung der geradlinig verlaufenden Kurve konnte nach Gleichung 7 eine Molmasse von 230 g/Mol berechnet werden.

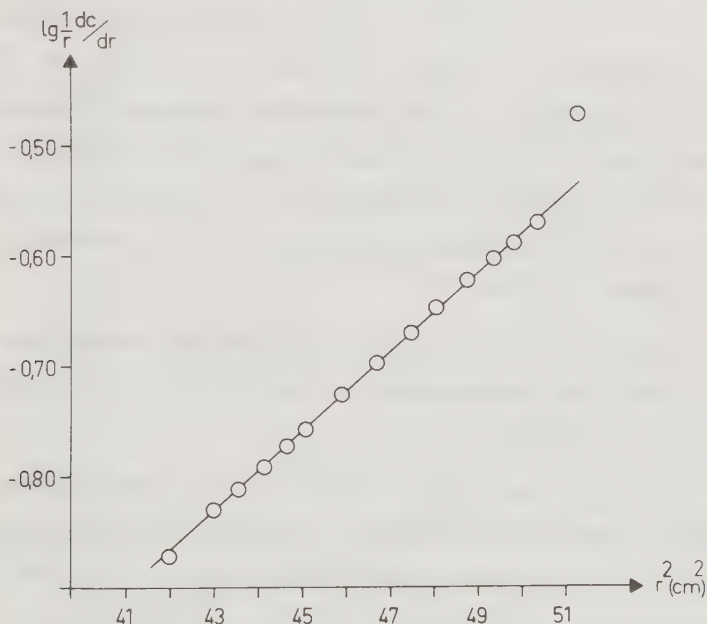


Abb.7

In der Abb.7 ist die Gleichgewichtskurve für eine Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösung mit dem p_H -Wert 11,2 wiedergegeben. Eine lineare Abhängigkeit von $\lg \frac{1}{r} \frac{dc}{dr}$ gegen r^2 ist auch hier deutlich zu erkennen. Der von der Kurve abweichende Meßwert läßt auf einen geringfügigen kolloidalen An-

teil der Lösung schließen, wie er auch in dem Analysenergebnis der Ausgangssubstanz zum Ausdruck kommt. Die mit Hilfe der Steigung berechnete Molmasse betrug 260 g/Mol. Weitere Untersuchungen alkalischer Antimonat(V)-Lösungen mit den p_H -Werten 12,55 und 10,45 (siehe Tabellenanhang) ergaben nach Auswertung der Diagramme Molmassen von 250 und 230 g/Mol. Aus diesen vier Werten ergibt sich für die Molmasse ein Mittelwert von 243 g/Mol. Die starke Abweichung der experimentell gefundenen von der theoretisch berechneten Molmasse (298 g/Mol) ist mit Sicherheit darauf zurückzuführen, daß auf Grund der geringen Sedimentation der relativ kleinen Molmasse des Tetramethylammoniumantimonats(V) die Grenze der Auswertbarkeit erreicht ist.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse weisen also deutlich auf das Vorhandensein monomerer Antimonat(V)-Ionen in alkalischer Lösung hin.

Für die Ultrazentrifugen-Messungen an sauren Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösungen wurden die Ausgangslösungen mit 0,1 n H_2SO_4 auf die gewünschten p_H -Werte eingestellt.

Abb.8 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtskurve einer Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösung mit dem p_H -Wert 5,33. Die Auswertung dieser stark gekrümmten Kurve konnte nur näherungsweise erfolgen, zumal die Linearität in dem unteren flach verlaufenden Kurvenbereich lediglich zwischen 40-47 cm^2 und für den dann stark ansteigenden Bereich nur auf drei Meßpunkte begrenzt bleibt. In dem Diagramm wurden 2 Teilgera-

den gezeichnet, aus deren Steigung für die Molmassen 330 und 3020 g/Mol errechnet werden konnten. Es ist aber zu beachten, daß die Teilgerade 2 auch etwas anders ausgewertet werden kann, woraus sich dann zwangsmäßig ein anderer Wert für die Molmasse ergäbe.

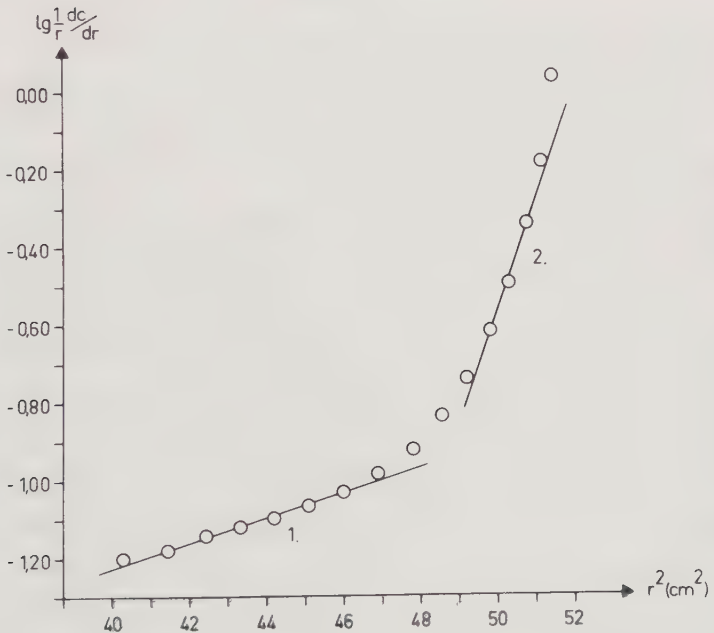


Abb.8 Gleichgewichtskurve einer Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösung mit dem p_H -Wert 5,33

Unter Berücksichtigung der berechneten Molmassen ist das Vorliegen eines monomeren Antimonat(V)-Teilchens neben

einem höher aggregierten Teilchen sehr wahrscheinlich. Darüberhinaus kann man sagen, daß es sich hier um ein relativ stabiles, genau definiertes Polyantimonat(V)-Teilchen handeln muß. Das zeigt noch deutlicher ein Vergleich mit der in Abb.9 gezeichneten Gleichgewichtskurve einer Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösung (p_H -Wert 5,1)

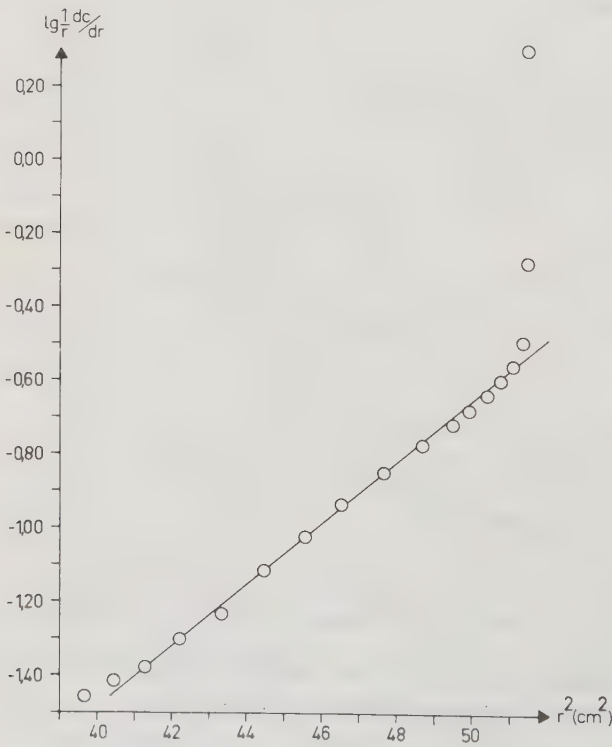


Abb.9 Gleichgewichtskurve einer Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösung mit dem p_H -Wert 5,1

Hier verläuft die Kurve zum größten Teil geradlinig und steigt bei $r^2 = 51 \text{ cm}^2$ sehr steil an. Für den linear verlaufenden, gut auswertbaren Kurvenbereich erhält man für die Molmasse den Wert 3630 g/Mol. Das weist eindeutig auf das Vorhandensein 12-fach aggregierter Antimonat(V)-Teilchen in der Lösung hin. Ein geringfügig kolloidaler Anteil der Lösung zeigt sich, ähnlich wie in Abb.7, durch den sehr steilen Anstieg der Kurve oberhalb 51 cm^2 .

Die p_H -Werte der Antimonat(V)-Lösungen der beiden letzten besprochenen Versuche differieren nur um 0,2 p_H -Einheiten. In Lösungen der hier verwendeten Konzentration (ca $4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ bezogen auf Sb) spielt sich die Bildung von Polyantimonationen also in einem ganz eng begrenzten p_H -Bereich ab. Unter Berücksichtigung der schlechten Auswertbarkeit der Meßkurve in Abb.8 muß geschlossen werden, daß nur ein definiertes Polyanion mit einer Molmasse um 3600 g/Mol auftritt, das in maximaler Gleichgewichtskonzentration bei etwa $p_H \text{ } 5,1$ vorliegt. Das von Jander und Ostmann postulierte hexamere Teilchen konnte nicht nachgewiesen werden. Die Kurve in Abb. 9 könnte nicht so geradlinig verlaufen, wenn ein Hexaantimonation in nennenswerter Konzentration im Gleichgewicht vorhanden wäre und in Abb.8 wären mit Sicherheit nicht zwei geradlinige Teilstücke, sondern nur ein verschwommenes Übergangsgebiet erkennbar. Die Molmasse von 3600 g/Mol entspricht einem Dodekaantimonat.

Mit zunehmender $[H^+]$ schreitet die Aggregation der An-

timonat(V)-Lösungen sehr schnell fort. Das zeigt die in der Tabelle 6 ersichtliche Auswertung eines Diagramms für eine Antimonat(V)-Lösung mit dem p_H -Wert 4,2. Die Molmasse beträgt hier bereits 7000 g/Mol.

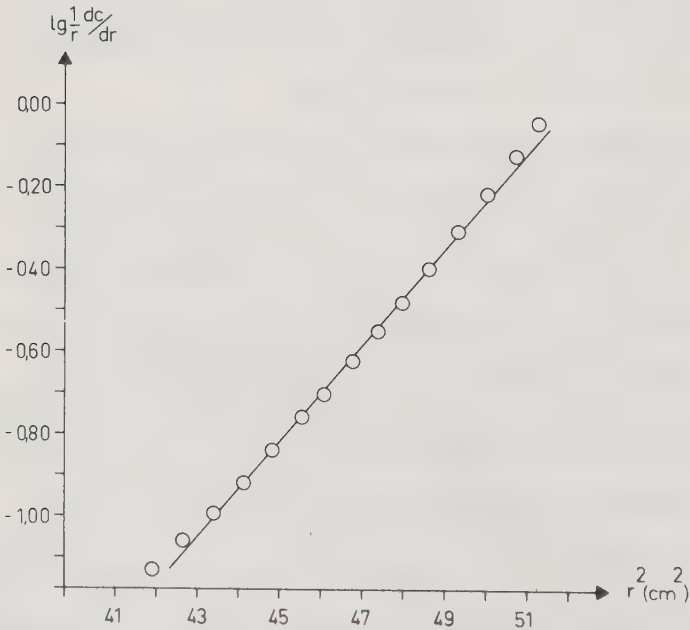


Abb.10

In Abb. 10 ist die Meßkurve einer Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösung mit dem p_H -Wert 3,1 dargestellt. Aus der steil ansteigenden, nahezu linear verlaufenden Kurve berechnet sich eine Molmasse von 19600 g/Mol. Hier ist der Übergang

zur Bildung von $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ deutlich erkennbar und damit die Grenze der Aggregationsfähigkeit saurer Antimonat(V)-Lösungen erreicht.

V. Zusammenfassung.

Mit Hilfe von Lichtabsorptions- und Ultrazentrifugen-Messungen wurden Antimonat(V)-Lösungen verschiedener $[H^+]$ auf ihre Aggregationsfähigkeit untersucht. Als Ausgangssubstanz für die Untersuchungen wurde erstmals ein kristallines, leicht wasserlösliches Tetramethylammoniumantimonat(V) der Zusammensetzung $[N(CH_3)_4] Sb(OH)_6$ dargestellt.

Die Lichtabsorptionsmessungen der Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösungen, die im p_H -Bereich von 8,5 - 3,3 durchgeführt wurden, zeigen, daß mit zunehmender $[H^+]$ eine Verschiebung des Absorptionsbeginns für Licht nach längeren Wellenlängen hin erfolgt. Parallel hierzu laufen Aggregationsvorgänge der im alkalischen Gebiet zunächst niedermolekularen Antimonat(V)-Anionen zu höhermolekularen Antimonat(V)-Anionen ab. Zeitabhängige Veränderungen der Absorptionsspektren von Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösungen wurden bis $p_H > 3$ nicht beobachtet. Das Vorliegen eines von Jander und Ostmann postulierten binären Gleichgewichts in saurer Lösung zwischen 2 verschiedenartig aggregierten Teilchen, das sich im Absorptionsdiagramm in dem Auftreten eines isosbestischen Punktes zu erkennen geben müßte, konnte nicht nachgewiesen werden.

Eine genaue Untersuchung über die Existenz höheraggregierter Antimonat(V)-Ionen erfolgte durch die Molmassebestimmungen nach einem Sedimentations-Diffusions-Gleichge-

wichtsverfahren mit Hilfe der Ultrazentrifuge. Die Ergebnisse der Ultrazentrifugen-Messungen werden in der folgenden Übersicht zusammengefaßt:

1. In alkalischen Tetramethylammoniumantimonat(V)-Lösungen liegen monomere Antimonat(V)-Ionen vor.
2. Saure Tetramethylammoniumantimonat(V)-Ionen enthalten im p_H -Bereich von 5,1 - 5,3 mit großer Wahrscheinlichkeit neben monomeren Antimonat(V)-Ionen stabile dodekamere Antimonat(V)-Ionen. Für die Stabilität der 12-fach aggregierten Teilchen spricht die Tatsache, daß die Absorptionsspektren keine zeitabhängigen Veränderungen zeigen. Das Auftreten des in der Literatur erwähnten Hexaantimonations kann nicht bestätigt werden.
3. Mit zunehmender $[H^+]$ aggregieren die Antimonat(V)-Ionen zu Teilchen kolloidaler Größe. Im p_H -Bereich von 4,2 - 3,1 wurden Molmassen von 7000 bzw. 19600 g/Mol berechnet. Bei $p_H = 3,0$ ist der Aggregationsvorgang mit der Bildung von $Sb_2O_5 \cdot aq.$ abgeschlossen.

VI. Tabellenanhang

Tabelle 1 :

λ [nm]	E	ϵ	$\log \epsilon$
265	0,0792	1,760	0,245
260	0,0984	2,084	0,318
255	0,112	2,488	0,395
250	0,140	3,111	0,493
245	0,181	4,022	0,604
240	0,250	5,555	0,744
235	0,362	7,080	0,850
230	0,554	8,920	0,952
225	0,873	12,820	1,075
220	1,444	13,170	1,185

Tabelle 2 :

λ [nm]	E	ϵ	$\log \epsilon$
272,5	0,0473	1,576	0,198
270	0,0561	1,870	0,272
267,5	0,0682	2,273	0,357
265	0,0810	2,700	0,431
262,5	0,0980	3,266	0,514
260	0,114	3,800	0,580
257,5	0,137	4,566	0,659
255	0,161	5,366	0,729
252,5	0,190	6,333	0,802
250	0,222	7,400	0,869
247,5	0,257	8,566	0,933
245	0,297	9,900	0,996
242,5	0,349	11,630	1,066
240	0,403	13,430	1,128

Fortsetzung Tabelle 2 :

λ [nm]	E	ϵ	$\log \epsilon$
237,5	0,468	15,60	1,193
235	0,553	18,43	1,266
232,5	0,646	21,53	1,333
230	0,770	25,66	1,409
227,5	0,924	30,80	1,489
225	1,125	37,50	1,574
222,5	1,337	44,56	1,649
220	1,602	53,40	1,727

Tabelle 3 :

λ [nm]	E	ϵ	$\log \epsilon$
282,5	0,0457	1,523	0,183
280	0,0584	1,946	0,289
277,5	0,0730	2,433	0,386
275	0,0941	3,136	0,496
272,5	0,123	4,100	0,613
270	0,158	5,266	0,721
267,5	0,208	6,933	0,841
265	0,268	8,933	0,951
262,5	0,357	11,90	1,076
260	0,450	15,00	1,176
257,5	0,573	19,10	1,281
255	0,721	24,03	1,381
252,5	0,910	30,33	1,482
250	1,125	37,50	1,574
247,5	1,398	46,60	1,668
245	1,699	56,63	1,753

Tabelle 4 :

λ [nm]	E	ϵ	$\log \epsilon$
287,5	0,014	1,41	0,150
285	0,022	2,24	0,350
282,5	0,035	3,46	0,540
280	0,057	5,65	0,752
277,5	0,086	8,64	0,936
275	0,132	13,20	1,120
272,5	0,190	19,00	1,278
270	0,277	27,70	1,442
267,5	0,390	39,00	1,591
265	0,529	52,90	1,723

In den Tabellen 5 und 6 werden folgende Abkürzungen verwendet :

TAA	Tetramethylammoniumantimonat
$(TA)_2SO_4$	Tetramethylammoniumsulfat
ρ	Dichte der Lösung
ω	Winkelgeschwindigkeit
LM	Lösungsmittel
c_0	Anfangskonzentration der Lösung
v^*	partiell. spez. Volumen
M	Molmasse

Die Lösung setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Polymerelektrolyt (Tetramethylammoniumantimonat)
- Fremdelektrolyt (Tetramethylammoniumsulfat)
- Wasser

Bei allen Versuchen betrug das Massenverhältnis von $\frac{(TA)_2SO_4}{H_2O}$

im Lösungsmittel 0,0488; das entspricht 4,88 Gew.-%.

Tabelle 5 :

Versuch Nr.	TAA [g]	LM [g] (H ₂ O+(TA) ₂ SO ₄)	ρ [g·cm ⁻³]	ω [U·min ⁻¹]
			a) Lösg. b) LM	
1	0,4067	29,6218	1,00515 1,01281	50740
2	0,4300	29,6032	1,00539 1,01352	50740
3	0,1486	19,1410	1,00403 1,00848	42040
4	0,669	66,2310	1,00249 1,00822	20410
5	0,2446	19,8332	1,00407 1,01006	59780
6	0,6741	49,7497	1,00505 1,01286	50740
7	0,1852	19,8366	1,00497 1,01003	21740
8	0,2218	21,3701	1,00369 1,00986	42040

Tabelle 6 :

Versuch Nr.	c _o [Gew. %]	V*	p _H -Wert	M [g/Mol]
		[cm ³ g ⁻¹]		
1	1,3544	0,4396	12,30	230
2	1,43175	0,4396	11,20	260
3	0,77036	0,4256	5,33	330/3020
4	1,0000	0,4309	5,10	3630
5	1,21826	0,5114	3,10	19600
6	1,3369	0,4215	12,55	250
7	0,9250	0,4560	4,20	7000
8	1,02724	0,4044	10,45	230

Analyse des Tetramethylammoniumantimonat(V)

Aus den Analysen resultieren folgende Mittelwerte :

$\text{Sb} = 43,4 \%$; $\text{Sb}_2\text{O}_5 = 57,66 \%$; $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{O} = 26,48 \%$.

Daraus berechnet sich ein Base-Säure-Verhältnis von 1 : 1,10.

Der Sb-Gehalt des Tetramethylammoniumantimonat(V) wurde bromatometrisch bestimmt. Vor der maßanalytischen Bestimmung wurde das Sb(V) mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ reduziert und danach zur Vertreibung des SO_2 unter Kochen CO_2 eingeleitet.

Die Ermittlung des Stickstoff-, Wasserstoff-, und Kohlenstoff-Gehalts erfolgte nach einem gaschromatographischen Verfahren. Es ergaben sich folgende Mittelwerte :
 $\text{C} = 15,50 \%$; $\text{H} = 5,64 \%$; $\text{N} = 4,10 \%$.

Frau Dr.Fahs (Org.-Chem.Institut der Techn. Universität Berlin) danke ich an dieser Stelle für die Durchführung der gaschromatographischen Analysen.

VII. Literaturverzeichnis

- (1) A. Simon und E. Thaler
Z. anorg. allg. Chem. 161, (1927) 118
- (2) G. Jander und A. Simon
Z. anorg. allg. Chem. 127, (1923) 68
- (3) E. Fremy
Ann. Chim. Phys. (3) 23, (1848) 407
- (5) E. S. Tomula
Z. anorg. allg. Chem. 118, (1921) 84
- (6) G. Jander Und W. Brüll
Z. anorg. allg. Chem. 158, (1926) 321
- (4) G. v. Knorre und P. Olschewsky
Ber. dtsh. chem. Ges. 18, (1885) 2353
20, (1887) 3043
- (7) L. P. Hammet
J. Amer. chem. Soc. 55, (1933) 3052
- (8) L. Pauling
J. Amer. chem. Soc. 55, (1933) 1895, 3053
- (9) J. V. Chodakov
Z. phys. Chem. 24, (1934) 35
- (10) J. Beintema
Rec. Trav. Chim. 56, (1937) 931
- (11) H. Siebert
Z. anorg. allg. Chem. 301, (1959) 166
- (12) H. Brintzinger und J. Wallach
Angew. Chem. 47, (1934) 61
- (13) H. Brintzinger
Z. anorg. allg. Chem. 256, (1948) 98
- (14) G. Spacu und S. Lupan
Rev. Chim. (Bukarest) 1, (1956) 51

- (15) G. Jander und H. J. Ostmann
Z. anorg. allg. Chem. 315, (1962) 241
- (16) J. Berzelius
Schw. J. 6, (1812) 144
- (17) G. Jander und W. Brüll
Z. anorg. allg. Chem. 158-159, (1927) 331
- (18) K. Rauhut
Dissertation Freie Universität Berlin, 1969
- (19) A. E. Delacroix
Bull. Soc. Chim. 25, (1901) 288, (3)
- (20) A. Lottermoser
Z. Elektrochem. 33, (1927) 514
- (21) H. J. Ostmann
Dissertation Technische Universität Berlin, 1960
- (22) H. Copaux
Bull. Soc. Chim. (4) 13, (1913) 817
- (23) G. Jander und Mitarbeiter
Z. anorg. allg. Chem. 177, (1929) 345
180, (1929) 129
- (24) K. O. Pedersen
Z. physik. Chem. A 170 (1934) 41
- (25) O. Lamm
Arkiv Kemi, Mineral., Geol. 17 A, Nr. 25, 1 (1944)
- (26) B. Plewinsky
Dissertation Freie Universität Berlin, 1971
- (27) S. Johnson, K. A. Kraus und G. Scatchard
J. phys. Chem. 58, (1954) 1034

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Fuchs im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Professor Dr. J. Fuchs möchte ich für die Bereitstellung der Mittel, seine ständige Hilfsbereitschaft sowie für viele wertvolle Anregungen herzlich danken.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, der die Durchführung dieser Arbeit an seinem Institut ermöglichte.

Herrn Professor Dr. H. P. Stock danke ich für viele Ratschläge bei der Auswertung der Ultrazentrifugmessungen.

Lebenslauf

Am 19. 2. 1932 wurde ich, Lothar Klingebiel, als Sohn des kaufm. Angestellten Wilhelm Klingebiel und seiner Ehefrau Maria geb. Sindermann in Stettin geboren. Von April 1938 bis Mai 1942 besuchte ich die Volksschule, danach die Oberschule in Stettin. Infolge Kriegseinwirkung mußte ich im April 1943 die Stadt Stettin verlassen. Von April 1943 bis Juli 1946 besuchte ich nacheinander die Oberschulen in Binz a/Rügen, Glatz i/Schlesien und in Berlin-Pankow. Im August 1946 zog ich zu meinen in Güstrow (Mecklenburg) ansässig gewordenen Eltern. Hier legte ich im Juni 1951 auf der "John-Brinckman"-Oberschule die Reifeprüfung ab. Im Oktober 1951 wurde ich an der Freien Universität Berlin für die Fachrichtung Lebensmittel-Chemie immatrikuliert. Da diese Fachrichtung im Frühjahr 1954 aufgelöst wurde, setzte ich im Sommer 1954 mein Studium an der Freien Universität in der Fachrichtung Chemie fort. Im Juli 1960 absolvierte ich die Diplomvorprüfung und im September 1962 die Diplomhauptprüfung in Chemie. Meine Diplomarbeit ("Über konduktometrische und potentiometrische Titrationen von sauren Molybdatlösungen mit Überjodsäure und Natriumperjodat") fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr im Institut für Anorganische Chemie an. Im Frühjahr 1965 begann ich mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Nach meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Hilfsassistent wurde ich im April 1968 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin zum wissenschaftlichen Assistenten ernannt.

